

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-305897

(43)Date of publication of application : 19.12.1990

(51)Int.Cl. C10M173/02
/(C10M173/02
C10M129:40
C10M133:06
C10M133:08
C10M145:28)
C10N 40:24
C10N 50:02
C10N 80:00

(21)Application number : 02-128100 (71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1990 (72)Inventor : POORU EI KURONGOUSUKII

(30)Priority

Priority number : 89 353983 Priority date : 18.05.1989 Priority country : US

(54) LUBRICATING COMPOSITION FOR COLD WORKING OF METAL AND METHOD FOR LUBRICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition useful for improvements both in the ratio of a reacted lubricating film to an unreacted lubricating film and in the ratio of a reacted lubricating film to a phosphate film loss by mixing water, a reactive metallic soap, a complexing agent, a specified oxygenated soluble organic compound component, and a titratable metal below a specified amount.

CONSTITUTION: The title composition consists of water; a reactive metallic soap (e.g. an Na soap mixture obtained by neutralizing an industrial fatty acid mixture containing at least 95wt.% stearic acid with NaOH); a complexing agent (e.g. ethylenediaminetetraacetic acid); a soluble organic oxygen compound component (e.g. polyethylene glycol) which consists of an organic molecule having at least one O atom of either OH group or ether group per 8C and is stable in the form of a solution or dispersion in the composition; and at most 0.2wt.% titratable metal (e.g. Zn or Fe).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑫ 公開特許公報(A)

平2-305897

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月19日

C 10 M 173/02
 //C 10 M 173/02
 129:40
 133:06
 133:08
 145:28)
 C 10 N 40:24
 50:02
 80:00

8217-4H

Z 8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑮ 発明の名称 金属の冷間加工用潤滑組成物及び潤滑処理方法

⑯ 特 願 平2-128100

⑰ 出 願 平2(1990)5月17日

⑱ 優先権主張 ⑲1989年5月18日⑳米国(US)㉑353983

㉒ 発 明 者 ボール エイ. クロン アメリカ合衆国ミシガン州, セント クレアー ショアー
 ゴウスキー ズ, グレイター マック 28104

㉓ 出 願 人 日本パーカライジング 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
 株式会社

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

金属の冷間加工用潤滑組成物及び潤滑処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 潤滑組成物において、実質的に (A) 水、
 (B) 反応性金属石鹼、(C) 錯化剤、(D) 炭素原子2個当たりヒドロキシル基酸素原子又はエーテル基酸素原子を少なくとも1個有する有機分子から成り、かつ、組成物中で遊離又は分散体の形で安定な酸素化可溶性有機化合物成分、及び
 (E) 最高0.2重量%までの精定可能金属から成る金属の冷間加工用潤滑組成物。
 (2) 酸素化可溶性有機化合物成分が、炭素原子2個当たりヒドロキシル基酸素又はエーテル基酸素を少なくとも1個含有する分子から選択される有機化合物であり、錯化剤が、エチレンジアミントリ酢酸及びその塩、ニトリロトリ酢酸及びその塩、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸及びその塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸及びその塩、並びにジエタノールグリシンから成る

群から選択される有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

- (3) (I) 反応性石鹼の濃度が5~150g/lの範囲にあり、(II) 錯化剤成分の濃度が、(A) 0.1g/l又は(B) 組成物中の精定可能金属の濃度を0.05重量%以下にするに必要な最小量のうちいずれか大きい方の値を上限値とし、その上限値以下であり、(III) 酸素化可溶性有機化合物成分が、実質的にポリエチレングリコールから成りその組成物中の錯化剤成分と酸素化可溶性有機化合物成分の濃度比が1~5の範囲であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

- (4) 金属表面にりん酸塩皮膜を形成し、次いで該金属表面を(A) 水、(B) 反応性金属石鹼、(C) 錯化剤、(D) 酸素化可溶性有機化合物及び(E) 最高0.2重量%までの精定可能金属からなる潤滑処理液と接触させて潤滑皮膜を形成することを特徴とする金属の潤滑処理方法。

- (5) 潤滑剤処理液中の酸素化可溶性有機化合物が、炭素原子2個当たりヒドロキシル基酸素又はエー

テル基酸素を少なくとも1個含有する分子から選択される有機化合物であり、上記潤滑処理液中の錯化剤が、エチレンジアミントリ酢酸及びその塩、ニトリロ酢酸及びその塩、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸及びその塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸及びその塩並びにジエタノールグリシンから成る群から選択される有機化合物である請求項4記載の潤滑処理方法。

(6) 潤滑処理液による処理において、(I)反応性石鹼の濃度が5～150g/lの範囲にあり、(II)錯化剤成分の濃度が、(A)0.1g/l又は(B)組成物中の協定可能金属の濃度を0.05重量%に下げるに必要な最小量のうちいずれか大きい方の値以下であり、(III)酸素化可溶性有機化合物成分が、実質的にポリエチレングリコール4000から成りその組成物中の、錯化剤成分と酸素化可溶性有機化合物成分の濃度比が1～5の範囲であることを特徴とする請求項4記載の方法。

(7) ~~請求項5記載の潤滑処理方法において、協定~~

一般に好ましいのは、金属表面上の燐酸亜鉛皮膜と反応して「反応潤滑皮膜」と呼ばれる非常に好ましい形のステアリン燐酸亜鉛を形成することが可能なアルカリ金属石鹼系の水溶液である。しかしながら、反応性石鹼水溶液によって極めて良好な潤滑性が付与される。反面燐酸亜鉛皮膜が部分的に溶解してしまうことが知られている。他の理由もあるが主としてこの理由のために、二価金属イオンが次第に潤滑処理液中に蓄積し、遂には生成潤滑皮膜を変質して使用に耐えないものとしてしまうといった問題を有している。

ナス(Nuss)らの1980年4月22日付け米国特許第4,199,381号明細書において教示されているところによると、生成燐酸亜鉛皮膜に組込まれる二価金属イオン含有の燐酸塩処理浴中で皮膜を形成させる場合には、そのような二価イオンに対する錯化剤を潤滑処理液に添加することによって、より優れた潤滑効果を得ることが可能である。

[発明が解決しようとする課題]

可能金属を0.05重量%以上含有する潤滑処理液に、該協定可能金属の5～9倍量の錯化剤を添加し、協定可能金属の含有量を0.05重量%未満にして潤滑処理を開始し、潤滑処理する際に依りて錯化剤を添加し、処理液中の協定可能金属の濃度を処理開始時の濃度の2/3から0.05重量%の範囲に維持することとを特徴とする請求項4記載の潤滑処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、金属の冷間加工に先立って燐酸塩処理し、次いで潤滑処理する場合に適用する潤滑組成物及び潤滑処理方法に関する。

[従来の技術]

金属を冷間加工するにあたり、燐酸塩処理を行った後で石鹼又はこれと類似の潤滑剤で潤滑処理を行うことは公知である。一般に、燐酸塩処理は、亜鉛イオン及び時にはカルシウム、ニッケル、マンガン、銅、及び/又は他の二価金属イオンを含有する水溶液を用いて行われる。潤滑処理として

ナスの特許に開示されている錯化剤は、潤滑処理液の寿命の延長及び潤滑皮膜形成の促進には極めて有効であるが、これらの錯化剤を長期に使用する場合には、最終的には潤滑処理液の粘度の上昇、燐酸塩皮膜の潤滑処理液への溶解の増大、潤滑皮膜の乾燥性が悪くなるといった問題、潤滑皮膜の密着性の減少、及び生成潤滑皮膜中の反応潤滑皮膜の減少とそれに伴う未反応潤滑液の増大が認められるようになり潤滑性能が低下するといった問題がある。本発明の目的は、これらの欠点を解消してナスの発明の方法及び組成物を更に改良することである。

[課題を解決するための手段]

そして、鋭意検討の結果、開発された本発明は、潤滑組成物において、実質的に(A)水、(B)反応性金属石鹼、(C)錯化剤、(D)酸素原子8個当たりヒドロキシル基酸素原子又はエーテル基酸素原子を少なくとも1個有する有機分子から成り、かつ、組成物中で溶液又は分散体の形で安定な酸素化可溶性有機化合物成分、及び(E)最

高0.2重量%までの測定可能金属から成る金属の冷間加工用潤滑組成物、並びに金属表面にりん酸塩皮膜を形成し、次いで該金属表面を(A)水、(B)反応性金属石鹼、(C)錯化剤、(D)酸素化可溶性有機化合物及び(E)最高0.2重量%までの測定可能金属からなる潤滑処理液と接触させて潤滑皮膜を形成することを特徴とする金属の潤滑処理方法、を要旨とするものである。

以下本発明について詳述するが、この明細書においては、物質の量もしくは反応条件または使用条件を示す数字は、全て「約」という言葉を付けて理解されるべきものとする。

過去の知見では、大量の錯化剤は潤滑処理後の反応型潤滑処理の際に有害な影響を与える恐れがあり、従って存在する錯化剤の濃度に上限を設定することによって、より良好な結果が得られている。ちなみに、この上限濃度は、使用中に潤滑処理液に導入される錯体化し得る二価カチオンの濃度に関連して定められる。また別の知見によれば、炭素数8~22の脂肪族アニオン含有の可溶性金

属石鹼及びナスが開示しているような耐加水分解性の錯化剤の他に、潤滑処理された表面に水層または水分散体として安定でしかも炭素原子各8個当たり少なくとも1個のヒドロキシル基又はエーテル酸素を含有する水溶性もしくは水分散性有機化合物を含有する水溶性潤滑処理液を用いることによって、上記反応型潤滑処理を改良することができ、本明細書においては、前記有機化合物を酸素化可溶性有機化合物(oxygenated soluble organic compound)又は略してOSOCと呼ぶものとする。このOSOC成分の定義においては、カルボキシル基の酸素原子あるいはカルボキシレート基の酸素原子は、上記で言うエーテル酸素又はヒドロキシル酸素には入らないものとする。OSOC成分分子は、炭素原子各2個当たり少なくとも1個のヒドロキシル基又はエーテル酸素を含有することが好ましい。

本発明に用いられる水溶性石鹼は、当技術においてこのような使用目的で知られる物質ならどんなものでも差し支えなく、例えば、上記ナス特許

の実施例において使用されているような、C₁₈石鹼を40~90%含有する工業用ステアリン酸ナトリウムもその一つの例であるが、ステアリン酸ナトリウムをより一価高比率で含有する工業用石鹼が最も好ましいものである。錯化剤も同様に当技術においてこのような使用目的で知られる物質ならどんなものでも差し支えないが、好ましくは、エチレンジアミン四酢酸(以下「EDTA」と称する。)及びその塩、ニトリロトリ酢酸(以下「NTA」と称する。)及びその塩、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸(以下「NEDTA」と称する。)及びその塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸及びその塩、並びにジエタノールグリシンから成る群から選択される。上記物質の中では、EDTA及びその塩が最も好ましい。OSOC成分は、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、グリコールエーテル、エトキシ化アルコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのポリマー及びこれらのコポリマー、及びグリセリンから成る群から選択す

るのが好ましい。

上記錯化剤にしろOSOC成分にしろ、好ましい群から選択される物質の混合物は、単独物質で使用するのと同等に好ましいものとして使用できる。

ポリエチレングリコール(以下「PEG」と称する。)は、他のOSOC成分物質より好ましいが、分子量約4000を有するPEG(以下「PEG4000」と称する。)が最も好ましい。OSOC成分が実質的にPEG4000から成る場合には、OSOC成分濃度に対する錯化剤の濃度の比は、1~5の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは2.5~3.5の範囲であり最も好ましくは2.9~3.1の範囲である。

本発明の溶液中の反応性石鹼の濃度は、溶液中に5~150g/lの範囲にあるのが好ましい。錯化剤の好ましい濃度は、以下に記述するようなことを考慮して決定される。

本発明の処理の実施は、一般的に上記に記載したように、好適な潤滑処理表面と本発明の潤滑

処理液とを接触させて行うことができる。新規に調製された調剤処理液の極く初期の使用時期、つまり調剤処理液が腐蝕処理された表面と接触された結果として相当量の二価金属イオンが調剤処理液中に蓄積される前に錯化剤を入れおく利点はないものとこれまで信じられていたが、しかしながら、0.1グラム/リットル(「g/l」とする)程度の錯化剤初期濃度では明白な弊害がないことを見出し、錯化剤をその量まで、もしくはそれよりすこし少ない量含有するように初期調製された調剤処理液を使用することが実施に当たって好適であり、こうすることによって新規調剤処理液を使用し始めて比較的短期間の間に錯化剤を添加しなければならないといったことを避けることができる。

理想的な調剤処理法とは、均一かつ重厚な反応腐蝕皮膜を形成させること、腐蝕皮膜成分と調剤処理液成分との間の所望の反応を妨げる副生物を調剤処理液中に蓄積させないこと、及び腐蝕皮膜と調剤処理液との接触の際に金属表面上の腐

蝕皮膜を必要以上に溶解させないことである。既知の調剤処理液の場合は、このような理想的調剤処理を行うことは不可能であり、好ましい調剤処理液は、反応腐蝕皮膜重量の化成皮膜の反応によるロスに対する比を最大にようにすること、さらに反応腐蝕皮膜重量の未反応調剤皮膜重量に対する比を最適化する方向で考慮することである。

本発明の方法の好ましい実施態様においては錯化剤及びOSO₂C成分が、新しく調製された調剤処理液の使用の初期段階から用いられる。このような実施態様においては、以下に正確に定数されるような「測定可能金属」の濃度に上限を設定し、そしてこの設定した上限より高い測定可能金属濃度が測定された時点で錯化剤を添加することによって満足の行く処理状態を得ることができる。錯化剤の量は、測定可能金属濃度を少なくとも設定された上限値にするに必要な量にすべきである。最適の上限値は、各々特定の調剤処理液組成及び素地金属の種類並びに調剤処理される腐蝕皮膜の種類などにより経験的に決定することができる。

が、一般には上限値としては0.2重量%であるが、0.05重量%あるいはそれ以下が好ましい。

本発明の好ましい調剤処理方法は、新しく調製された処理液を使用の始めの段階から制御して、測定可能金属の濃度が、本発明の調剤処理液を使用する全期間にわたって設定した上限値を決して超えないようにすべきである。従って、より好ましいのは、測定可能金属の各測定後に十分な量の錯化剤を添加して添加直後は上限値の2/3以下の測定可能金属濃度とし、その濃度が決して設定した上限値を超えないようにするために十分な頻度をもって測定可能金属を測定することである。このような状況下で一般に最も好ましいのは、高い測定可能金属濃度が測定された場合には、この濃度を0.01重量%以下にするように錯化剤を添加することである。

上記に記載の方法、つまり使用の最初の時点から錯化剤及びOSO₂C成分を含有している調剤処理液を使用する方法は最も好ましいものではあるが、腐蝕処理後に従来の錯化剤をほとんど含ま

ない調剤処理液を用いて、測定可能金属が本発明の上限値以上に蓄積された場合においても本発明の方法を効果的に用いることが可能である。しかしながら、このような実施態様において見出されたことは、測定可能金属濃度をゼロに近くするほどの大量の錯化剤を添加するのはかえって不利益であるということである。このような大量の錯化剤を用いると、調剤処理中に腐蝕皮膜の過剰ロスをひき起こすおそれがある。その代わり、測定可能金属を既に0.05重量%以上含有の調剤処理液を用いて本発明の方法を開始する場合には、測定された測定可能金属濃度の5~9倍の範囲、好ましくは溶液中において6.5~7.5倍の比率の範囲の錯化剤濃度となるような錯化剤の量を始めに添加することが好ましい。同時に、上記に述べた錯化剤とOSO₂C成分との間の所望の比率を維持するために十分な量のOSO₂C成分を添加するのが好ましい。次に、錯化剤のこの初期添加後に残存する測定可能金属の濃度を測定することが好ましいが、通常0.01~0.05の範囲で

ある。錯化剤の初期添加後は、潤滑処理液にその使用の初期段階から錯化剤を添加し上記のやり方と一般的に同じやり方で本発明の方法を続けることが好ましい。但し、錯化剤の添加量は、錯化剤の初期添加後に測定可能金属濃度の $3/4$ 以下にその濃度を下げないように制限する必要がある。

本発明の全ての工程において、OSO成分は錯体化剤と同時に潤滑溶液中に添加されるべきであるし、その量は、これら二つの成分間の比率を既に好ましいとされた範囲に維持するような量とすべきである。

本潤滑処理に関してある程度の処理操作経験を積んだ後では、溶解している測定可能金属の濃度をはっきりと測定することなく、潤滑処理作業中に適時潤滑処理液に適当な量の錯化剤を単に添加することによって本発明の方法を成功裏に行うことが容易となる。

本発明の方法に用いる潤滑処理液濃度及び潤滑処理液と潤滑被処理表面との接触時間は、一般に反応型潤滑処理技術において用いられている条件

の範囲である。例えば、温度は、通常 $70 \sim 90$ °C の範囲が好ましく、接触時間は $1 \sim 10$ 分が好ましい。

[実施例]

本発明を実施する方法は、以下の実施例を参照すればさらに容易に理解することができるが、これら実施例は本発明を限定するものではない。

全ての実施例及び比較例に対する一般的条件

潤滑処理液の温度を 79 °C に維持し、潤滑処理を行った金属試験片をこの溶液に5分間接触させ、次に 121 °C に維持されたオープンにて15分間乾燥した。この試験試料は、1010型の冷延鋼で、ボンデライト® (Bonderite®) 181 X (ミシガン州、マディソンハイツ市のヘンケル社のパーカー+アムケム部門 (Parker+Anchem Division) から市販されているりん酸亜鉛系処理液) を用いて全鋼度30ポイントを有する処理液中で潤滑処理されたものである。(この例のポイントとは、潤滑処理液5ml試料をフェノールフタレインを指示薬とし終点まで滴定するに必

要な 0.1 規定 NaOH 溶液の減数と定義される。平均潤滑処理膜重量は全ての試験片に対して表面積1平方メートル当たり 12.8 グラムであったが、実験4は例外でこの平均潤滑処理膜重量は、 21 g/m^2 であった。

潤滑処理液の遊離酸度または遊離アルカリ度及び測定可能金属含有量は次の方法によって測定した。

遊離酸度

フェノールフタレイン 0.2% イソプロピルアルコール溶液 200 ml を 400 ml ビーカーに注ぎ、目盛り付き円錐形シリンダーもしくはビペットで計って、熱い潤滑処理液 10 ml をこれに加える。ビーカー中のこの混合物を沸騰するまで加熱し、少なくとも1分間沸騰する。熱源から離し、まだ熱いうちに、溶液がピンクでないときは淡ピンク色を呈するまで、 0.1 規定 NaOH 溶液で直ちに滴定する。滴定に要した NaOH 溶液の減数が、遊離酸度の「ポイント」数である。溶液が沸騰後にすでにピンク色であったならば、代わりに

0.1 規定硫酸でピンク色が完全に消失するまで滴定する。この滴定に要した硫酸の減数が、遊離アルカリ度の「ポイント」数である。

測定可能金属

均一化された潤滑処理液試料 20 グラムつまり 20 ml を 150 ml ビーカーに注ぎ、酸イオン水 20 ml で希釈し、硝酸 1 ml を添加する。これをホットプレート上で加熱し、脂肪酸を分離させる。冷却し、ワットマン (Whatman) 541 番濾紙で濾過して、 200 ml トールビーカーへ入れる。冷却後ガラス栓付フラスコにいれ 100 ml に希釈する。このガラス栓付フラスコから 25 ml を 200 ml トールビーカーへ移す。メチルレッド指示薬 1 滴を加え、 NH_4OH で中和する。「試薬65」、つまり遊離ヒドロキシルアミン 2 重量% 水溶液 5 ml を加え、混合する。「試薬87」、つまり塩化アンモニウム 6.7 重量%、アンモニウム水 5.7 重量%、及び EDTA-MgO 0.5 重量% からなる水溶液 2 ml を加え、混合する。シアニ化ナトリウム 10% 溶液 2 ml を加えて混合する。「指示薬

2.4%、つまりデキストローズ (dextrose) 9.9.6重量%、EDTA-MgO.2重量%、及びエリオクローム (Eriochrome) ブラック O.2重量%からなる固体混合物を小匙約 1/8 杯添加し、“滴定液 86”、つまり EDTA-NaO.4重量%水溶液でワインレッドからライトブルーに変わるまで滴定する。この試料は亜鉛滴定に使用する。

$\% (Ca + Mg) = 0.04$ (“滴定液 86”の ml) / 最初の試料の g

注記：試料が鉄及び／又はアルミニウムを含有している場合は、(Ca + Mg) 測定の際に“試薬 87”の添加に先立ってトリエタノールアミン 30%水溶液 10 ml を添加すると、より明瞭な終点が見られる。

次にビュレットをゼロに戻し、“試薬 88”、つまりホルムアルデヒド 1.8重量%及びメタノール 2重量%からなる水溶液を上記 (Ca + Mg) 滴定からの試料に数滴加え、滴定液 86 で新たに赤色から青色になるまで滴定する。更に“試薬 8

8”を数滴加えて、再び“滴定液 86”で滴定する。“試薬 88”を一滴追加してももはや滴定する必要がなくなるまで、以上の操作を繰り返す。“滴定液 86”の追加消費量は、上記シアン結体から遊離された亜鉛に相当する。

$\% Zn = 0.0654$ (追加“滴定液 86”の ml) / 最初の試料の g

最初に調製された 100 ml ガラス栓付フラスコから始めの濾過液試料 0.5 ml をビュレットで 100 ml ガラス栓付メスシリンダーへ分取する。

“試薬 65” 5 ml 、“指示薬 19”つまりクエン酸アンモニウム 1.5重量%及びオルソフェナントロリン-水和物 0.05重量%からなる水溶液 10 ml 、及び“試薬 90”、つまり 1,10-フェナントロリン 5重量%イソプロピルアルコール溶液 1.0 ml を添加する。これを 100 ml に希釈する。容器を二回逆さにして混合し、一時間静置する。次に 510~525 nm の波長で透過度の%を測定する。標準校正曲線から Fe の吸値を讀む。この標準校正曲線は、以下の手順で得られる。

(1.16) (% Fe) と定義される。

調製処理液の粘度は、#2 ツアーン (Zahn) カップで測定した。

前記試料の皮膜重量及びその他の関連特性は、以下の定義の通りに測定した。

- W1 - 試験片と腐蝕塩皮膜の合計重量 (グラム)。
- W2 - 腐蝕塩処理液及び調製処理液で処理した後の試験片重量 (グラム)。
- W3 - 腐蝕塩処理液及び調製処理液で処理した後、さらに湯洗処理した後の試験片重量 (グラム)。

湯洗処理：試験片表面積 1 cm^2 当たり 4.3 ml

以上の割合の沸騰脱イオン水に試験片を 3 分間浸漬する。試験片を取り出した後、さらに別に同様に準備した沸騰脱イオン水中に 3 分間浸漬して湯洗する。湯洗した試験片を取り出し、オープン中で乾燥後、室温まで冷却し、秤量する。

W4 - 腐蝕塩処理液及び調製処理液で処理した後、

100 ml ガラス栓付フラスコ 5 本に、“標準液 91”、つまり硫酸第一鉄 0.03重量%及び硫酸 2重量%からなる水溶液をそれぞれ 0、0.5、1.0、1.5、及び 2.0 ml 入れる。これらの量は、それぞれ 0、0.05、0.1、0.15、及び 0.2 mg の Fe に相当する。次に、“試薬 65” 5 ml 及び“指示薬 19” 10 ml を各メスフラスコに添加する。脱イオン水で 100 ml になるように希釈し、二度倒立させて混合する。少なくとも 10 分間放置した後、510~525 nm (510 nm が好ましい) の波長で、脱イオン水をブランクとして、透過度の%を測定する。半対数グラフ用紙を用いて、透過度の%に対して Fe の吸値を点描して標準校正曲線を作る。ちなみに、透過度の%は対数目盛りに、Fe の吸値は通常目盛りに示す。

$\% Fe = 0.1$ (標準校正曲線からの Fe の mg) / 最初の試料の g

従って、前記溶液の“滴定可能金属”の量は、 $\% Zn + (1.64) [(Ca + Mg)] +$

さらに上記の溶洗処理及び溶剤洗浄工程にかけた後の試験片重量(グラム)。

溶剤洗浄工程：ソックスレーもしくは類似の抽出器の抽出部に試験片を装入する。新たに蒸発した溶剤を所定の液面まで容器に補充、次いで溜まった溶剤を下部加熱容器に排出する。この工程を繰り返す。上記容器の中の溶剤排出レベルのすぐ下まで溶剤が満たされたときに装入試験片の全部が完全に液に浸るようにする。抽出液としてイソプロピルアルコール55重量%、n-ヘプタン32重量%、及び残りは2-エトキシエタノールから成る混合物を適用し加熱して濃しく遠流して得られる凝縮液で、少なくとも30分間抽出する。試験片を取り出し、オープン中で乾燥後、常温まで冷却し、秤量する。

W5 = 硝酸塩処理液及び潤滑処理液で処理した後、

さらに上記の溶洗処理及び溶剤洗浄工程にかけ、さらにクロム酸洗浄工程にかけた後の試験片重量(グラム)。

クロム酸洗浄： CrO_3 800グラムを十分な量の水に溶解し、全量を4ℓとすることによって洗浄液を調製する。この溶液を82℃に加熱し、攪拌下一定温度制御のもとに試験片を5分間浸漬する。この熱い溶液から試験片を取り出し冷水にて急速に洗浄し、清浄な圧縮空気で乾燥し、秤量する。

以下表面積は、平方メートル単位で測定する。

- A) 硝酸塩化成皮膜損失 = $(W1 - W4) / \text{試験片の表面積}$
- B) 未反応潤滑皮膜 = $(W2 - W3) / \text{試験片の表面積}$
- C) 反応潤滑皮膜 = $(W3 - W4) / \text{試験片の表面積}$
- D) 残存化成皮膜 = $(W4 - W5) / \text{試験片の表面積}$

E) 全潤滑皮膜 = 未反応潤滑皮膜 + 反応潤滑皮膜

実験

ステアリン酸を少なくとも95重量%含有の工業用脂肪酸混合物を水酸化ナトリウムで中和してできたナトリウム石鹸混合物を3.6重量%含有する潤滑処理液を新たに調整した。処理液№1はこの新しく調製された処理液であり、一方、処理液№2～5までは、硝酸塩処理された表面を潤滑処理するために使われて老化したものである。使用開始時の処理液の特性は、第1表に示される。次いで以下の実験を行った。

実験1 (比較例)

処理液№1～4で試験片を被覆。

皮膜重量を測定。

実験2 (比較例)

処理液№2へEDTA-4ナトリウム塩を1.5g/ℓ添加。

処理液№3へEDTA-4ナトリウム塩を4g/ℓ添加。

処理液№4へEDTA-4ナトリウム塩を

5.5g/ℓ添加。

これら第一添加によって修正された処理液№2～4で試験片を被覆。

皮膜重量を測定。

実験3 (実施例)

実験2で使用した処理液№2へPEG4000を0.5g/ℓ添加。

実験2で使用した処理液№3へPEG4000を1.25g/ℓ添加。

実験2で使用した処理液№4へPEG4000を1.8g/ℓ添加。

これら第二添加によって修正された処理液№2～4で試験片を被覆。

皮膜重量を測定。

実験4 (実施例)

EDTA-4ナトリウム塩(錯化剤)及びPEG4000を色々な濃度で処理液№5へ添加し、各添加後に試験片を被覆した。

第一添加：錯化剤5g/ℓ、PEG2.5g/ℓ

第二添加：鋁化剤 5 g / l、PEG無添加

第三添加：鋁化剤 5 g / l、PEG 2.5 g /

全添加量合計：鋁化剤 15 g / l、PEG 5 g

/ l

第 1 表

実験用樹脂組成物の性質

知視液 No.	特性	値		
		実験1 (無添加)	実験2 (EDIA無添加)	実験3 (EDIA+PEG添加)
1.	石鹼含有量、g/l	32		
	初懸濁液ポイント	0		
	粘度、Sec.	14.5		
	全決定可能金属、 重量%	0		
2.	石鹼含有量、g/l	34	34	34
	初懸濁液ポイント	0.4	0.4	0.4
	粘度、Sec.	14.5	18	15
	全決定可能金属、 重量%	0.02	0	0
3.	石鹼含有量、g/l	30	30	30
	初懸濁液ポイント	0.3	0.3	0.3
	粘度、Sec.	14.5	15.5	14
	全決定可能金属、 重量%	0.06	0	0
4.	石鹼含有量、g/l	32	32	32
	初懸濁液ポイント	0.4	0.4	0.4
	粘度、Sec.	14	18	14.5
	全決定可能金属、 重量%	0.08	0	0
5.	石鹼含有量、g/l	実験4の時		
	初懸濁液ポイント	45	45	45
	粘度、Sec.	0.2	0.2	0.2
	全決定可能金属、 重量%	0.18	0.103	0.035
				0

これらの実験において各添加後の処理液の特性も第1表に示す。また、これらの実験からの皮膚重量及び関連測定値の結果を、第2表に示す。

実験1は比較例であるが、二価金属カチオンが増えると硝酸塩皮膚損失と潤滑処理液との反応性が小さくなることが、この実験で分かる。二価金属イオンが0.08%に増えると硝酸塩皮膚損失は2.6から1.7g/m²に下がる。これとともに反応潤滑皮膚は10.5から3.9g/m²に下がる。

実験2も比較例であるが、EDTA-4ナトリウム塩の添加が潤滑皮膚形成に及ぼす効果を示す。二価金属の三つの濃度全てにおいて、反応潤滑皮膚の増加が見られる。最大の変化は、金属イオンを最高濃度で含有する処理液#4に見られる。未反応潤滑皮膚の量は、大幅に増加するがこれは処理液粘度の14から16秒への増加による。

実験3は、本発明の方法であるが、ポリエチレングリコールによって処理液が低粘度に戻るばかりでなく、反応潤滑皮膚の未反応潤滑皮膚に対する

比及び反応潤滑皮膚の硝酸塩皮膚損失に対する比が改善されることが示されている。硝酸塩皮膚損失の量が同じであっても、未反応潤滑皮膚の重量は減少し、一方において、遙かに好ましい反応潤滑皮膚重量の増加が認められた。

実験4も本発明の方法であるが、最適な潤滑皮膚を得るためには、二価金属の初期濃度に基づいて好適な量のEDTA-4ナトリウム塩及びPEGの初期添加が必要であることを示している。この実験における第三添加の場合に示されるように、EDTA-4ナトリウム塩を大量に添加すると、硝酸塩皮膚損失が増加する。又、溶解する二価金属カチオンの実質的に全部が錯化されてしまい、反応潤滑皮膚の全潤滑皮膚に対する割合(%)は大して改良されない。すなわち、錯化剤を第二添加したものの方が第三添加したものより好ましい潤滑皮膚を得ることができ、EDTAの過剰な添加は好ましくない。

第2表：皮膚重量及び関連するデータ

		皮膚重量、平方メートル 当たりのグラム				比		全潤滑皮膚 中の 反応潤滑皮膚の%	
硝酸塩皮膚の 損失		未反応潤滑 皮膚	反応潤滑 皮膚	全潤滑 皮膚	残存硝酸塩 皮膚	反応潤滑皮膚 硝酸塩皮膚の損失	反応潤滑皮膚 未反応潤滑皮膚		
実験1									
処理液	1	2.60	4.34	10.51	14.85	8.25	4.0	2.4	70.7
処理液	2	2.48	3.53	11.38	14.91	9.12	4.5	3.2	76.3
処理液	3	1.49	2.71	4.49	7.20	10.31	3.0	1.7	62.4
処理液	4	1.69	3.54	3.95	7.49	9.97	2.3	1.1	57.7
実験2									
処理液	2	2.48	3.36	11.84	15.20	9.50	4.8	3.5	77.9
処理液	3	1.80	3.94	5.03	8.97	10.09	2.8	1.3	56.1
処理液	4	2.24	8.01	4.92	12.93	9.32	2.2	0.6	38.2
実験3									
処理液	2	2.75	3.56	11.44	15.00	8.87	4.2	3.2	76.2
処理液	3	2.02	3.03	9.10	12.13	9.68	4.5	3.0	75.0
処理液	4	2.55	4.14	8.90	13.04	8.49	3.5	2.1	68.3
実験4									
最初の液		1.86	4.82	2.60	7.42	17.53	1.4	0.5	35
第1添加		2.07	4.28	6.97	11.25	17.27	3.4	1.6	62
第2添加		2.41	5.69	8.29	13.98	16.77	3.4	1.4	59
第3添加		3.51	5.91	9.23	15.14	15.07	2.6	1.6	60

〔発明の効果〕

以上からわかるように、本発明は、例えば潤滑処理液の粘度の上昇の防止、反応潤滑皮膜と未反応潤滑皮膜の比及び反応潤滑皮膜と腐蝕型皮膜損失に対する比の改善等従来の潤滑液のもつ欠点を解消できるというすぐれた効果を奏し、極めて有用といえよう。

代理人 浅 村 皓